

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92132

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 B 33/44

識別記号

F I

C 0 1 B 33/44

審査請求 有 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-275108

(22)出願日 平成9年(1997)9月22日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 石井 亮

香川県高松市林町2217番14 工業技術院四

国工業技術研究所内

(72)発明者 和田 英男

香川県高松市林町2217番14 工業技術院四

国工業技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院四国工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 層間支柱を有する粘土の有機複合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 無機層状化合物と有機ゲスト化合物との複合体において、有機ゲスト化合物の含有割合を増大させたものを製造する。

【解決手段】 無機層状化合物として層間支柱を有する粘土を用い、超臨界状態にある二酸化炭素を媒質として、有機ゲスト化合物を導入する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機層状化合物の層間空隙中に有機ゲスト化合物を導入し、有機無機複合体を形成させるに当り、無機層状化合物として層間支柱を有する粘土を用い、かつ超臨界状態の二酸化炭素を媒質として有機ゲスト化合物を導入することを特徴とする有機無機複合体の製造方法。

【請求項2】 層間支柱を有する粘土が、第四級アンモニウムイオンが支柱として層間に導入されたものである請求項1記載の有機無機複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の機能をもつ有機化合物を層間支柱を有する粘土、いわゆるピラードクレイ (pillard clay) と複合化して、その機能を保持したまま安定な複合体とする方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機化合物は、その本来有する機能に基づき、光機能材料をはじめとして各種材料に広く利用されているが、一般に、耐熱性が低く、また大気中の酸素により変質されやすいという欠点を有している。このため、ゼオライトのような多孔質無機物質中に吸着させたり、ガラスやプラスチックに封入して安定化することが行われている。しかし多孔質無機物質に吸着させるには、有機化合物を適当な溶媒に溶かし、この溶液を多孔質無機物質に含浸させ、溶媒を蒸発させるという煩雑な操作を必要とする。また、溶媒の表面張力のため、微細な空隙に浸透させて均一に複合化することがむずかしい上に、必ずしも満足しうる安定化が得られないという欠点がある。一方、ガラスやプラスチックに封入する場合は、加熱により変質するのを免れないという欠点があり、これまで、実用上十分に満足しうる方法は知られていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機化合物の本来の機能をそこなうことなく、簡単な処理でしかも十分に安定化された有機化合物の含有割合の高い複合体を製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機化合物をゲスト分子とした無機層状化合物との複合体について種々研究を重ねた結果、先に二酸化炭素の超臨界状態を利用して、有機ゲスト分子を無機層状化合物と複合化することにより、有機化合物の機能性と無機化合物の安定性を併有する複合体を製造した。

【0005】しかしながら、このような方法により得られる複合体は、有機ゲスト化合物の含有割合が低く、その利用分野が制限されるのを免れない。このため、本発

明者らは、有機ゲスト化合物の含有割合の高い有機無機複合体を得る方法について、さらに研究を重ねた結果、有機ゲスト化合物の導入用媒体として超臨界状態にある二酸化炭素を用いるとともに、無機層状化合物として、層間支柱を有する粘土、いわゆるピラードクレイを用いることにより、その有機ゲスト化合物の含有量を著しく増大しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、無機層状化合物の層間空隙中に有機ゲスト化合物を導入し、有機無機複合体を形成させるに当り、無機層状化合物として層間支柱を有する粘土を用い、かつ超臨界状態の二酸化炭素を媒質として有機ゲスト化合物を導入することを特徴とする有機無機複合体の製造方法を提供するものである。ここで、有機ゲスト化合物とは、無機層状化合物の層間空隙中に導入される、所定の機能をもった有機化合物のことをいう。また、超臨界状態の二酸化炭素とは臨界温度 T_c (31.7℃) 及び臨界圧力 P_c (7.13MPa) 以上にある二酸化炭素をいい、これは液体と気体の中間の性質、すなわち液体に近い密度と溶解性及び気体に近い粘性、表面張力、拡散性を有している。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、無機層状化合物として層間支柱を有する粘土を用いることが必要である。このものは、例えばモンモリロナイト、スメクタイト、ヘクトライト、サポナイト、バーミキュライト、タルク、パイロフィライト、ハイデライト、雲母などの層状粘土の層間陽イオンを支柱となる第四級アンモニウムイオンやセラミックス酸化物と交換することにより得ることができる。

【0008】この中で支柱として第四級アンモニウムイオンを含むものは、例えばテトラアルキルアンモニウム塩の水溶液に所定の粘土を浸せし、必要に応じて50～90℃の温度に加温しながら1～10時間かきまぜたのち、十分に水洗し乾燥することにより調製される。

【0009】一方、支柱としてセラミックス酸化物を含むものは、先ず粘土層間中の陽イオンを多核金属水酸化イオンでイオン交換し、水洗後層間に取り込まれたイオンを加熱脱水して酸化物を形成させることにより調製される。このようにして、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Gr_2O_3 、 TiO_2 、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 SiO_2 などを支柱として含む層状粘土が得られる。

【0010】次に、この層状粘土の層間に取り入れられる有機ゲスト化合物としては、炭化水素類、アミン類、アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、エーテル類、ニトリル類など広範囲のものが用いられるが、特定の機能をもつ有機化合物、例えば4-フェニルアゾアニリン、ローダミン、スピロピラン、アゾベンゼンのような色素を用いると、その色相を変えること

なく安定性を向上しうるので好ましい。

【0011】本発明方法においては、前記の無機層状化合物と有機ゲスト化合物分子とを、超臨界状態にある二酸化炭素の存在下で接触させることが必要である。この二酸化炭素の超臨界状態は、二酸化炭素を温度35～50℃、圧力10～20MPa、好ましくは温度40～45℃、圧力13～17MPaに維持することによりもたらされる。例えば耐圧密閉容器中に二酸化炭素を導入し、いったん冷却して二酸化炭素を液化したのち、温度を徐々に上げて温度40℃、圧力14.5MPaに維持すると超臨界状態になる。このようにして得られる超臨界状態の二酸化炭素は気体のような流動性と液体に近い密度、溶解性を有している。

【0012】超臨界状態の二酸化炭素が有機ゲスト化合物分子と接触すると、有機ゲスト化合物分子は、超臨界二酸化炭素に溶解する。そして、超臨界二酸化炭素が、その低い粘性、小さい表面張力、高い拡散性により、無機層状化合物の層間支柱を有する微細な空隙のすみずみまで浸透するに伴い、これらの有機ゲスト化合物分子もそれらの空隙に運ばれる。有機ゲスト化合物分子が空隙のすみずみにまで行き渡った後に、圧力を低下させると、超臨界二酸化炭素の密度が低下し、それに伴い有機ゲスト化合物分子の溶解度が低下し、有機ゲスト化合物分子は空隙の各部に一樣に析出し、吸着される。このようにして吸着された有機ゲスト化合物分子は空隙表面に強く保持される。

【0013】本発明方法における無機層状化合物と有機ゲスト化合物分子との使用割合は、無機層状化合物の種類やそれに取り入れられる有機ゲスト化合物分子の種類に左右されるが、通常は無機層状化合物100重量部当り、有機ゲスト化合物分子1～5重量部の範囲内である。また、無機層状化合物と有機ゲスト化合物分子との接触時間は少なくとも1時間、通常6～24時間の範囲内である。

【0014】

【発明の効果】本発明方法によると、従来の有機溶媒に有機ゲスト化合物を溶解し、無機担体に含浸させたのち、有機溶媒を除去して複合体を製造する場合に比べ、有機ゲスト化合物がより均一に分散し、強固に結合し、安定性の良好な複合体を、しかも機能の低下を伴うことなく短時間で製造することができる。また、層間支柱を有する粘土を用いるため、非常に多量の有機ゲスト化合物を含有した複合体を得ることができる。

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】実施例

モンモリロナイト500mgを濃度5mg/mlの塩化テトラメチルアンモニウム溶液100mlに懸濁させ、70℃で3時間攪拌した。ろ過後、硝酸銀試験で塩化物

イオンが検出されなくなるまで純水で繰り返し洗浄し、次いで1日室温で真空乾燥して、モンモリロナイトの層間に支柱を導入した。

【0017】この層間支柱を有するモンモリロナイトと4-フェニルアゾアニリン粉末を高圧容器中に分離して置き、この容器を冷却しながら二酸化炭素ガスを導入し、いったん二酸化炭素を液化させた。次に温度を徐々に上昇させて、二酸化炭素を温度40℃、圧力14.5MPaの超臨界状態とした。この状態を1、6、12時間保った後、圧力を徐々に下げて、二酸化炭素を揮発・除去した。残った層間支柱を有するモンモリロナイトをn-ヘキサンで数回洗浄して試料を得た。この試料中の窒素量、有機炭素量をTN-TOC分析装置で求めた。これより計算した超臨界二酸化炭素処理による窒素の増加量(ΔN)及び有機炭素の増加量(ΔC)を表1に示す。表1にはそれらの比($\Delta N/\Delta C$)も合わせ示した。超臨界二酸化炭素処理による窒素の増加量は1時間では少ないが、6時間以降では明らかな増大が認められる。 $\Delta N/\Delta C$ 比は各処理時間で0.25、0.23、0.20と、4-フェニルアゾアニリン中のN/C比(0.25)とはほぼ等しい。すなわち超臨界二酸化炭素で処理することにより、4-フェニルアゾアニリンが化学変化することなく、モンモリロナイトに吸収されたことが分かる。これに対応して、試料の色が灰色から赤褐色に変化した。

【0018】また、図1に得られた試料のX線回折パターンを示した。 $2\theta=6.3^\circ$ 付近の回折線は、層状構造を持つ粘土鉱物であるモンモリロナイトの層間距離に対応する。図1から超臨界二酸化炭素による処理の時間が1時間では $2\theta=6.3^\circ$ 付近の回折線が処理前とあまり変わらないのに対して、6、12時間処理したものは、この回折線が明らかに低角側にシフトしていることがわかる。すなわち、超臨界二酸化炭素処理によりモンモリロナイトの層間距離が増大している。また図2には超臨界二酸化炭素処理の前後における、モンモリロナイトの窒素吸着等温線を示す。処理前の試料は50～70ml/g程度の細孔容積を持っているのに対して、処理後の試料の細孔容積は10ml/g以下である。X線回折で層間距離が増大しているにもかかわらず、層間の空隙を示す細孔容積が大きく減少していることは、4-フェニルアゾアニリンが層間支柱を有するモンモリロナイトの層間に挿入されたことを示している。すなわち、超臨界二酸化炭素を用いた処理により、4-フェニルアゾアニリンとモンモリロナイトからなる有機無機複合体が得られたことが分かる。

【0019】なお、反応時間12時間の超臨界二酸化炭素処理における媒質中の4-フェニルアゾアニリン濃度を、処理前後の4-フェニルアゾアニリンの重量減少と反応容器の容積から求めたところ、0.33mg/mlであった。これは、反応容器中の4-フェニルアゾアニ

5

リン濃度の上限值であると考えられる。

【0020】比較例1

4-フェニルアゾアニリンをエタノール又はアセトンに濃度が1mg/mlとなるように懸濁し、溶解したもの50mlに、実施例で用いた層間支柱を有するモンモリロナイト100mgを加え、40℃で12時間攪拌し、ろ過後、n-ヘキサンで数回洗浄した。この溶液処理による窒素及び有機炭素の増大量をTN-TOC分析装置で求めた結果を表1に示す。

【0021】表1よりメタノールやアセトンを使用した場合には、処理による窒素や有機炭素の増加量はごくわずかである。そして、この表1の結果は、媒質中の4-フェニルアゾアニリンの濃度が超臨界二酸化炭素処理の場合よりも高いことを考えると、溶液処理による有機ゲスト化合物分子のモンモリロナイトへの挿入反応が遅いか、又は一部しか進行しないことを示している。

【0022】

【表1】

例	溶媒	反応時間 (時間)	窒素量 ΔN (10^{-4}mol/g)	有機炭素量 ΔC (10^{-4}mol/g)	$\Delta N/\Delta C$ 比	媒質中のPAA濃度 (mg/ml)
実施例	超臨界二酸化炭素	1	1.3	5.2	0.25	-
	超臨界二酸化炭素	6	4.3	19	0.23	-
	超臨界二酸化炭素	12	5.6	29	0.20	0.33
比較例1	メタノール	12	0.2	1.5	0.13	1
	アセトン	12	0.1	0.6	0.17	1

(注) PAA: 4-フェニルアゾアニリン

【0023】比較例2

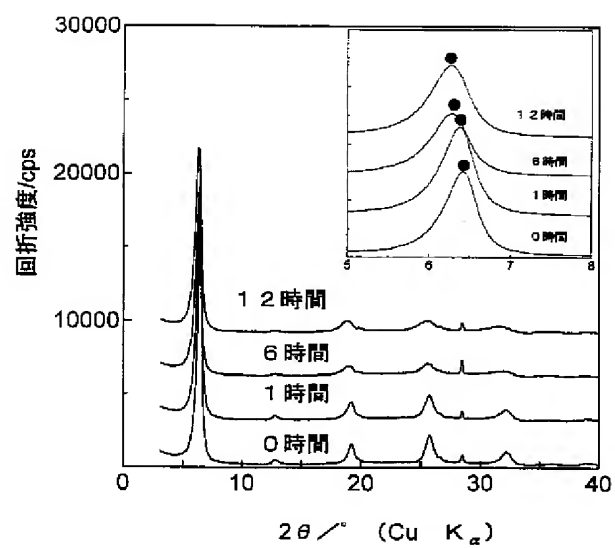
層間支柱を有するモンモリロナイトの代りに、単に熱処理したモンモリロナイトを用いて、実施例1と同様に、超臨界二酸化炭素による処理を1時間行った。得られた処理試料中の窒素濃度をTN-TOCで分析した結果、0.04mg/g ($0.29 \times 10^{-4}\text{mol/g}$)であった。このことより、層間支柱を有するモンモリロナイトを用いることにより、4-フェニルアゾアニリンの吸収量は4倍以上増大することが分かる。

【図面の簡単な説明】

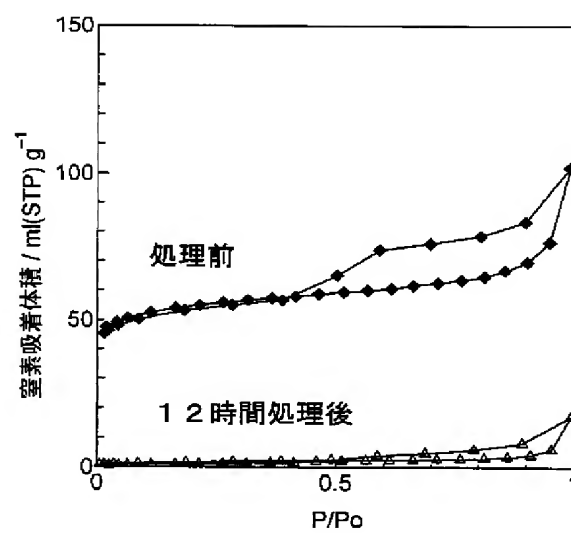
【図1】 実施例で得た超臨界処理したモンモリロナイトのX線回折パターン。

【図2】 超臨界二酸化炭素処理の前後における窒素吸着等温線。

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP411092132A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11092132 A
TITLE: PRODUCTION OF ORGANIC
COMPOSITE OF CLAY HAVING
INTERLAMINAR PILLAR
PUBN-DATE: April 6, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHII, AKIRA	N/A
WADA, HIDEO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP09275108
APPL-DATE: September 22, 1997

INT-CL (IPC): C01B033/44

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the proportion of an org. guest compd. in a composite by using a clay having interlaminar pillars as an inorg. laminar compd. and introducing the org. guest compd. into the interlaminar voids in the clay with CO₂ in a supercritical state as a medium.

SOLUTION: An inorg. laminar compd. such as montmorillonite is immersed in an aq. soln. contg. quat. ammonium ions and they are mixed at 50-90°C to exchange the interlaminar pillars of the laminar compd. for the cations. A hermetically sealed autoclave is charged with 100 pts.wt. of the resultant inorg. laminar compd. and 1-5 pts. wt. org. guest compd. such as 4-phenylazoaniline, the autoclave is cooled and CO₂ is introduced, liquefied and brought into a supercritical state at 35-50°C and 10-20 MPa pressure. This state is maintained for 6-24 hr. The org. guest compd. dissolves by contact with the CO₂ in the supercritical state, penetrates into the fine voids having interlaminar pillars in the inorg. laminar compd. and reaches every part. The pressure is then reduced and molecules of the org. guest compd. are deposited in the voids and adsorbed to obtain the objective composite.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO